

10/531959

Rec'd PCT/PTO 19 APR 2005

PCT/JP03/13492 #2

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月 5日

RECEIVED

15 JAN 2004

WIPO PCT

出願番号
Application Number: 特願 2002-353476

[ST. 10/C]: [JP 2002-353476]

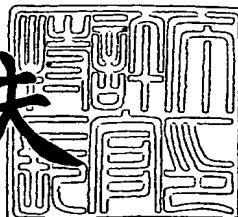
出願人
Applicant(s): 王子製紙株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特 2003-3107655

【書類名】 特許願
【整理番号】 02P01207
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B41J 2/06
【発明者】
【住所又は居所】 東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製紙株式会社
東雲研究センター内
【氏名】 林 滋雄
【特許出願人】
【識別番号】 000122298
【氏名又は名称】 王子製紙株式会社
【代表者】 鈴木 正一郎
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003850
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数の液滴を用い、少なくとも一つの液滴に金属を配合し、複数の液滴を、空气中または液中で接触させて一つの液滴とし、反応液に接触させ、瞬時に固めることを特徴とする粒子の製造方法。

【請求項 2】 金属が磁性体であることを特徴とする請求項 1 項記載の粒子の製造方法。

【請求項 3】 固めた後の粒子において、複数の液滴に由来する部分の色のうち、少なくとも一つの液滴に由来する部分の色が、他の液滴に由来する部分の色と異なることを特徴とする請求項 1 項記載の粒子の製造方法。

【請求項 4】 複数の液滴のうち、少なくとも一つの液滴に顔料を含むことを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の粒子の製造方法。

【請求項 5】 スプレーノズルにより複数の液滴を作製することを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の粒子の製造方法。

【請求項 6】 インクジェットノズルにより複数の液滴を作製することを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、パソコン、携帯電話、モバイル端末などのディスプレイとして使用されるか、またはそれらから情報を取得して独立して運搬できる表示体、例えばデジタルペーパーやデジタルブックなどにも使用できる表示装置の主要構成部品である表示用回転素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

Proceeding of the SID (Vol 18/3 & 4 Third and Forth Quarter 1977)、特開2002-6346、特開2002-62546、特開2002-258329等に記載されている磁気粒子回転型ディスプレーと称される方法が知られている。

この方法は、半球面が白色、残り半球面が黒色に着色された磁性体球状粒子が回転することにより画像を表示させるものである。

【0003】

図1は磁気回転粒子ディスプレーの構成例を示すもので、上から順に回転粒子1の表面色により画像を表示する回転粒子層2と、磁界発生機能を有する電気配線層3aと3b、電気配線層によって磁化され回転粒子層2に回転磁界を与えるメモリー層4が積層されている。回転粒子層2には、白黒に色分けされた酸化鉄の磁性体からなる回転粒子1が、図2に示すように、マイクロカプセルに内包されて配列されている。電気配線層は銅配線3a、3bがX-Yマトリックス状に張り巡らされて構成され、XラインとYラインで囲まれた面の磁場によって、画素部に相当する部位の磁性体層の磁化方向を反転させる。回転粒子層2の反対側に磁性体層からなるメモリー層4があり、メモリー層が磁性化されて磁気回転粒子に磁場を与え続け、表示を行なっている。

【0004】

このような磁気粒子回転型ディスプレーに使用する回転粒子の色分け方法を説明する。

Proceeding of the SID (Vol 18/3 & 4 Third and Forth Quarter 1977)、特開2002-6346（特許文献1）、特開2002-62546（特許文献2）、特開2002-62547（特許文献3）、特開2002-258329号（特許文献4）には、磁性体からなる球状粒子、またはポリスチレン、ポリエチレン等の樹脂にマグнетイト、フェライト等の磁性体を含有させた球状粒子に、①二酸化チタン、硫化亜鉛などの無機顔料、フタロシアニンなどの有機顔料、各種染料などを、溶媒や必要に応じてバインダー樹脂に分散し、スプレーなどで塗布する方法、②メッキなどの電気化学的に処理する方法、または③前記色素、Au、Ag、Alなどの金属をスパッタリングあるいは蒸着する、などの方法により磁性粒子を作製することが記載されている。色分けするには、非着色面を接着剤や樹脂層に埋め込んで固定したり、比重を調整した液体中に浮かべるなどの方法により、露出面のみに着色を行い、2色粒子を作製していた。

以上のように、従来の2色粒子作製方法は、粒子作製工程、色分け工程とい

う作製の複雑さがあり、安価に大量生産を達成するには極めて困難な方法であった。

【0005】

【特許文献1】

特開2002-6346

【特許文献2】

特開2002-62546

【特許文献3】

特開2002-62547

【特許文献4】

特開2002-258329

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、粒子回転型ディスプレーにおける表示用回転粒子を効率よく、かつ安価に製造する方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、表示用回転粒子分散パネルに磁場を印加することによって、光学的な非対称性を持つ表示用回転粒子を回転させ、表示を行なうディスプレーに使用するための表示用回転粒子の製造方法に関するものであって、その特徴とすることは、以下に記載する（1）～（6）の6つの発明からなる。

（1）複数の液滴を用い、少なくとも一つの液滴に金属を配合し、複数の液滴を、空気中または液中で接触させて一つの液滴とし、反応液に接触させ、瞬時に固めることを特徴とする粒子の製造方法。

（2）粒子が磁性体であることを特徴とする粒子の製造方法。

（3）固めた後の粒子において、複数の液滴に由来する部分の色のうち、少なくとも一つの液滴に由来する部分の色が、他の液滴に由来する部分の色と異なることを特徴とする粒子の製造方法。

（4）複数の液滴のうち、少なくとも一つの液滴に顔料を含むことを特徴とする

粒子の製造方法。

(5) スプレーノズルにより複数の液滴を作製することを特徴とする粒子の製造方法。

(6) インクジェットノズルにより複数の液滴を作製することを特徴とする粒子の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

例えば、少なくともどちらかの一方に金属を含んだ第1の液体、第2の液体を用意する。さらに、第1の液体、第2の液体と瞬時に反応する反応液を用意する。第1、第2の液体は、例えば注射器等に注入して細い針先から噴出することにより、針先端に液滴（ドロップレット）を作製する。第1の液体の液滴、第2の液体の液滴を接近させ、接触するように空気中または液中に吐出する。2つの液体は表面張力によりその表面積を最低にしようと一つの液滴になり、反応液に落下し、固化した粒子になる。

以下に、空気中に液滴を吐出する方法を例に説明する。ここで、空気中とは、大気中でも良いし、あるいは、圧力、湿度、温度などをコントロールされた雰囲気であっても良い。

ここで、空气中で接触した液滴が互いに混ざらないように、かつ一つの液滴になるような条件（液体粘度、反応液まで落下する時間／高さ）を最適化する必要がある。粒子径は液滴をつくるノズルに依存する。粒子を小径化するにはスプレイノズル、インクジェットノズルを使用する。粒子径を制御する他の方法は、第1の液体、第2の液体の濃度である。反応液中に2色の粒子を作製し、その粒子を乾燥することにより溶媒が蒸発し、乾燥後には反応液中の2色粒子径より小さな粒子となる。

【0009】

スプレイノズルはコンプレッサーにより加圧空気を送り、途中で液を混合し、細いオリフィスから噴射することにより霧状物を噴出するノズルであり、市販されている霧化装置を使用できる。

インクジェットノズルとは、いわゆるインクジェットプリンターとして使用されているインクジェット方式のノズルである。コンピューターにより噴出のタイミングを制御し、かつ、微細な液滴を噴出する技術はインクジェットプリンターで確立されており、本発明でも、その技術を転用できる。

【0010】

瞬時に反応する反応液とは、第1、第2の液体との組み合わせによる。主にアミンと酸クロライド等による界面重合を起す物質の組合せ、イソシアネートとアミン等による化学反応／架橋反応を起す物質の組合せ、アルギン酸ナトリウムやカルボキシメチルセルロースナトリウムと塩化カルシウム等による凝集反応を起す物質の組合せ、ポリビニルアルコールと硼砂等による水素結合による架橋反応を起す物質の組合せ、カルボキシメチルセルロースナトリウムと酸による不溶化反応、水分散した有機粒子や無機粒子をpHの異なる液に添加して凝集させる組合せ等を挙げることができるが、これに限定するものではない。なお、一例としていくつかの組合せを表1に例示する。

【0011】

【表1】

第1の液体	第2の液体	反応液	備考
アミン化合物 例：1,6-ヘキサンジアミン	アミン化合物 例：1,6-ヘキサンジアミン	酸クロライド 例：セバコイルクロライド	界面重合
アミン化合物 例：1,6-ヘキサンジアミン	アミン化合物 例：1,6-ヘキサンジアミン	イソシアネート 例：TDI	架橋
アルギン酸ナトリウム	アルギン酸ナトリウム	多価カチオン 例：塩化カルシウム	架橋、凝集
カルボキシメチルセルロースナトリウム	カルボキシメチルセルロースナトリウム	多価カチオン 例：塩化カルシウム	架橋、凝集
アクリル酸ナトリウム	アクリル酸ナトリウム	多価カチオン 例：塩化カルシウム	架橋、凝集
ポリビニルアルコール	ポリビニルアルコール	硼砂	架橋
カルボキシメチルセルロースナトリウム	カルボキシメチルセルロースナトリウム	酸 例：塩酸	不溶化

【0012】

上記に例示した組合せにおいて、第1及び第2（以下、第1／2と表示する）

の薬品と反応液を逆にしてもかまわない。例えば、酸クロライドを第1／2の液体に、アミン化合物を反応液にしてもかまわない。組合せが重要である。

また、第1／2の液体、反応液の粘度も最適化する必要がある。第1／2液体と反応液の反応速度、第1／2液体の反応液中への拡散速度の大小により、粒子の形状が左右される。反応速度が拡散速度よりも十分速ければ球状になり、拡散速度が速ければ円盤状の粒子になり易い。拡散は粘度に半比例するので、第1／2の液体粘度が高ければ拡散速度が遅くなり球状になり易いと言える。

第1／2液体と反応液の反応は、粒子表面で起こる。その後、反応液が粒子内部に拡散し、粒子内部の反応が起こる。粒子内部へ反応液の拡散がしにくく、粒子内部は未反応となり、第1の液体と第2の液体が混合し、一色粒子になってしまることがある。特に、粒子を反応液から取り出し、乾燥する最中に一色になってしまう場合が多い。この場合は、第1／2の液体に顔料を混ぜ、粒子内部の第1／2の液体が混合するのを防ぐことができる。顔料の配合は混色を防止すると共に、実際の表示を行なう場合もコントラストを向上することできる利点がある。

本発明に利用できる顔料としては、バライト粉、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、クレー、シリカ粉、微粉ケイ酸、珪藻土、タルク、炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、サテン白、亜鉛華、鉛白、硫酸鉛、硫化亜鉛、酸化チタン、酸化アンチモン等である。

【0013】

粒子を磁界により回転させるには、粒子の面に垂直に磁界を発生させて、永久磁石化された粒子の磁化に引力と斥力を与えることが必要である。本発明の2色粒子を外部から磁界を印加し回転させる表示方式に適用する際には、第1液滴、第2液滴の少なくともどちらか一方に金属を含ませる必要がある。金属の中でも磁性体を用いることにより効率的に回転を起すことが可能である。

【0014】

本発明に使用する金属とは、周期表（長周期型）のIIIB₂1ScからVII Bまでの元素、およびVIII族の遷移元素である。電子配置は最外殻軌道に1個または2個の電子を持っており、原子番号の増加とともに内側のdもしくはf軌道に電

子が充填されている。これらの元素を含んだ酸化物、化合物、混合物等が使用できる。これら金属の中でも磁性体材料を使用するのが好ましい。具体例としては、酸化鉄（ Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ）、窒化鉄（ Fe_4N ）、 CoNi 、 Co フェライト、 MnZn フェライト等が挙げられる。磁性体は粉状のものが好ましく、水／溶剤等に分散させ、第1または第2の液体に今後して使用するのが好ましい。

【0015】

本発明の粒子は通常白と黒の2色に半球ずつ色分けされる。磁性体が黒であれば、半球だけ顔料、染料等の着色剤で白に着色すればいい。また磁性体が茶色であればそのままの色を使用してもかまわないし、磁性体に着色剤を混ぜて好みの色にすることもできる。

本発明に利用できる着色剤としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック、黄鉛、亜鉛黄、クロム酸バリウム、カドニウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、鉛酸カルシウムナフトールイエロー、ハンザイエロー、ピグメントイエロー、タートラジンレーキ、キノリンイエロー、ペーマネントイエロー、ぺんがら、鉛丹、カドミウムレッド、アンチモン朱、ペーマネントレッド、パラレッド、クロムパーミリオン、ペーマネントオレンジ、ペルシアシオレンジ、ブリリアントスカーレット、オインジゴレッド、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、インジゴ等が挙げられる。

【0016】

次に、第1の液滴と第2の液滴を液中に吐出する方法について述べる。第1／第2の液が親水性液である場合、非親水性の溶媒、オイルなどに吐出すれば良い。

例えば反応液である水相の上に、比重が水より軽い溶媒相を形成し、該溶媒相中に2つの水溶液である液滴を吐出し合体し、沈んで反応液相に到達するようにしても良い。

【0017】

最後に、反応液中で反応し固化した2色粒子を搬送し、洗浄、乾燥する工程の

例を示す。一例として、反応液中に網状のベルトコンベアあるいは、キャビティーまたは仕切り板を有するベルトコンベアを搬送させ、該コンベアに載せたまま洗浄槽に導入し、更にそのまま、乾燥ゾーンに誘導する方法が挙げられる。

【0018】

【実施例】

<実施例1>

第1の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム溶液（試薬）	: 100部（溶液）
10%酸化鉄（試薬、0.3μ径）分散液	: 100部（分散液）

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100部（溶液）
20%シリカ顔料分散液	: 73部（分散液）
(商標：サイロジエット703A、グレースデビソン社製)	
反応液	: 3%塩化カルシウム溶液

【0019】

第1の液体、第2の液体を各々スポットにとり、液滴を作製し、反応液に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化させた。生成した粒子は、半分が白、残りが茶色の2色粒子であった。その粒子を蒸留水で洗浄し、その後乾燥させ径1mmの2色粒子を得た。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に2色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると2色粒子が回転した。

【0020】

<実施例2>

第1の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100部（溶液）
10%酸化鉄（試薬、0.3μ径）分散液	: 100部（分散液）
水	: 1560部

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100部（溶液）
--------------------	------------

20%シリカ顔料分散液 (商標：サイロジエット703A、グレースデビソン社製)	: 73部 (分散液)
水	: 1560部
<u>反応液</u>	: 3 % 塩化カルシウム溶液

【0021】

第1の液体、第2の液体を各々スプレー（商標：アドマイザー7ml、TSUBAKI Co.,Ltd製）にとり、互いに対向させ噴霧した。噴霧されたミストを反応液に落下／硬化させた。この時、各々の噴霧されたミストが接触合体したもの、未接触のものが混合されていた。顕微鏡観察により、接触合体した粒子のみとりだし蒸留水で洗浄し、さらにメタノール、酢酸エチルで洗浄した。その後乾燥させ、径30μの2色粒子を得た。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に2色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると2色粒子が回転した。

【0022】

<実施例3>

第1の液体

9%PVA溶液（商標：PVA145H、クラレ製）	: 100部 (溶液)
12.5%カチオン化シリカ顔料分散液 (商標：KH-1、(株)トクヤマ)	: 356部 (分散液)

第2の液体

2.5%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100部 (溶液)
10%塩化鉄（試薬、0.3μ径）分散液	: 100部 (分散液)
<u>反応液①</u>	: 3 % 塩化カルシウム溶液
<u>反応液②</u>	: 3 % 硼砂水溶液

【0023】

第1の液体、第2の液体を各々スポットにとり、液滴を作製し、反応液①に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化／固化させた。第2の液滴のアルギン酸ナトリウムが塩化カルシウムと反応し、第1の液滴の12.5%シリカ顔料分散液（商標：KH-1、(株)トクヤマ

マ) が塩化カルシウム水溶液の pH により凝集した。生成した粒子は、半分が白、残りが茶色の 2 色粒子であった。その粒子をとりだし、反応液②に入れ PVA を硬化させた。蒸留水で洗浄し、その後乾燥させ径 1mm の 2 色粒子を得た。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に 2 色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると 2 色粒子が回転した。

【0024】

<実施例 4 >

第1の液体

2.9% アルギン酸ナトリウム溶液 (試薬)	: 100部 (溶液)
10% 酸化鉄 (試薬、0.3 μ 径) 分散液	: 100部 (分散液)

第2の液体

2.9% アルギン酸ナトリウム (試薬)	: 100部 (溶液)
20% シリカ顔料分散液	: 73部 (分散液)
(商標: サイロジエット 703A、グレースデビソン社製)	
10% 酸化鉄 (試薬、0.3 μ 径) 分散液	: 100部 (分散液)
反応液	: 3 % 塩化カルシウム溶液

【0025】

第1の液体、第2の液体を各々スポットにとり、液滴を作製し、反応液に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化させた。生成した粒子は、半分が薄茶色、残りが茶色の 2 色粒子であった。その粒子を蒸留水で洗浄し、その後乾燥させ径 1mm の 2 色粒子を得た。この粒子を電磁石で磁界を印加し磁化の方向が揃うように磁化した。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に 2 色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると 2 色粒子が回転した。

【0026】

<実施例 5 >

第1の液体

9% PVA 溶液 (商標: PVA145H、クラレ製)	: 100部 (溶液)
12.5% カチオン化シリカ顔料分散液	: 356部 (分散液)

(商標：KH-1、(株)トクヤマ)

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100部（溶液）
20%シリカ顔料分散液	: 73部（分散液）

(商標：サイロジエット703A、グレースデビソン社製)

第3の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100部（溶液）
10%酸化鉄（試薬、 0.3μ 径）分散液	: 100部（分散液）

反応液① : 3%塩化カルシウム溶液

反応液② : 3%硼砂水溶液

【0027】

第1の液体、第2の液体、第3の液体を各々スポットにとり、液滴を作製し、反応液①に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化／固化させた。第2と第3の液滴のアルギン酸ナトリウムが塩化カルシウムと反応し、第1の液滴の12.5%シリカ顔料分散液（商標：KH-1、(株)トクヤマ）が塩化カルシウム水溶液のpHにより凝集した。生成した粒子は、半分が白、残りが茶色の2色粒子であった。その粒子をとりだし、反応液②に入れ第1の液滴のPVAを硬化させた。蒸留水で洗浄し、その後乾燥させ径1mmの2色粒子を得た。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に2色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると2色粒子が回転した。

【0028】

【発明の効果】

本発明により、粒子回転型ディスプレーにおける表示用回転粒子を効率よく、かつ安価に製造できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 磁気粒子回転型ディスプレーを説明するための模式図。

【図2】 磁気回転粒子を説明するための模式図。

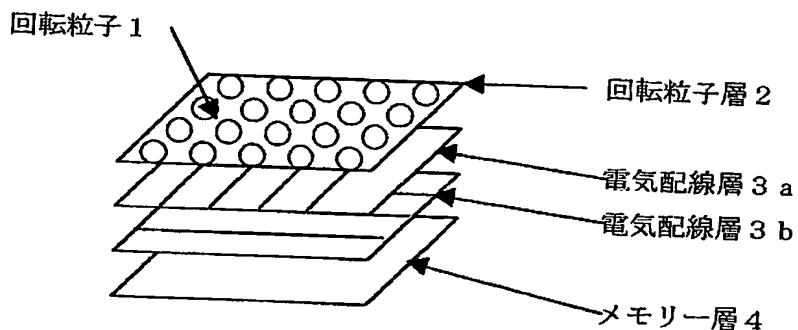
【符号の説明】

- 1 : 回転粒子
- 2 : 回転粒子層
- 3 a : 電気配線層
- 3 b : 電気配線層
- 4 : メモリー層
- 5 : マイクロカプセル
- 6 : 回転粒子

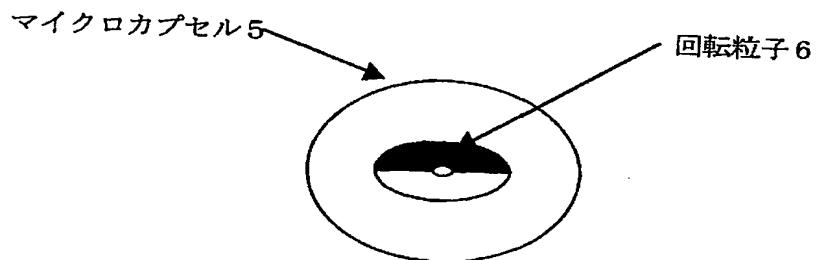
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粒子回転型ディスプレーにおける表示用回転粒子を効率よく、かつ安価に製造する方法を提供することである。

【解決手段】 複数の液滴を用い、少なくとも一つの液滴に金属を配合し、複数の液滴を、空气中または液中で接触させて一つの液滴とし、反応液に接触させ、瞬時に固めることを特徴とする粒子の製造方法。金属が磁性体であれば、磁界により粒子の回転を制御できる。表示素子としてしようするには、複数の液滴は異なる色であることが好ましく、液滴はスプレーノズル、ジェットノズルなどから吐出できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-353476
受付番号 50201841792
書類名 特許願
担当官 第二担当上席 0091
作成日 平成14年12月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月 5日

次頁無

出証特2003-3107655

特願2002-353476

出願人履歴情報

識別番号

[000122298]

1. 変更年月日

[変更理由]

1996年10月21日

名称変更

住 所

東京都中央区銀座4丁目7番5号

氏 名

王子製紙株式会社